

TRANSPARENT HEAT-RESISTANT THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION HAVING EXCELLENT IMPACT RESISTANCE

Patent Number: JP62164745

Publication date: 1987-07-21

Inventor(s): FUKUOKA MAMORU; others: 01

Applicant(s):: DAINIPPON INK & CHEM INC

Requested Patent: JP62164745

Application Number: JP19860006250 19860117

Priority Number(s):

IPC Classification: C08L25/08 ; C08L33/02 ; C08L33/04 ; C08L51/04

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To obtain the titled compsn. which has excellent transparency, excellent appearances of moldings and improved impact strength, by blending a styrene copolymer resin with a methyl methacrylate resin and a graft copolymer resin in such a proportion as to give a specified refractive index.

CONSTITUTION:A resin compsn. contains 85-10wt% styrene copolymer resin (A) having a light transmittance of 80% or above, obtd. by copolymerizing 20-40wt% methacrylic acid with 75-45wt% styrene and 5-25wt% methyl methacrylate, 5-80wt% methyl methacrylate copolymer resin (B) having a light transmittance of 80% or above and 10-40t% graft copolymer (C) having a light transmittance of 60% or above, obtd. by copolymerizing 80-20wt% mixture contg. 10-90wt% methyl methacrylate in the presence of 20-80wt% rubbery polymer, in such a proportion that a difference in refractive index between a mixture of the components A and B and the component C is within + or -0.002.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報 (A) 昭62-164745

⑬ Int.Cl.⁴C 08 L 25/08
33/02
33/04
51/04

識別記号

LDV
LDW
LHR
LJB
LKY

府内整理番号

A-7602-4J
B-7602-4J
7167-4J
7167-4J
6681-4J

⑭ 公開 昭和62年(1987)7月21日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 耐衝撃性のすぐれた透明な耐熱性熱可塑性樹脂組成物

⑯ 特願 昭61-6250

⑰ 出願 昭61(1986)1月17日

⑱ 発明者 福岡 守 木更津市清見台南52

⑲ 発明者 三浦 義清 千葉市真砂4-15-2

⑳ 出願人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
株式会社

㉑ 代理人 弁理士 高橋 勝利

明細書

1. 発明の名称

耐衝撃性のすぐれた透明な耐熱性熱可塑性
樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(A) メタクリル酸の20~40重量%とステレンの75~45重量%とメチルメタクリレートの5~25重量%とを総量が100重量%となるようにして共重合させて得られる、屈折率(n_d^{20})が1.548以上で、かつJIS K-6717に準拠せる光線透過率が80%以上なるステレン系共重合樹脂の85~10重量%と、

(B) JIS K-6717に準拠せる光線透過率が80%以上なるメチルメタクリレート系樹脂の5~80重量%と、

(C) ゴム状重合体の20~80重量%の存在下に、メチルメタクリレートの10~90重量%およびステレンの90~10重量%からなる混合物の80~20重量%を、あるいはゴム状重合体の20~80重量%の存在下に、メチルメタクリ

レートの5~49重量%とステレンの90~1重量%とアクリロニトリルの5~50重量%からなる混合物の80~20重量%を共重合させて得られる、屈折率(n_d^{20})が1.515~1.545なる範囲内で、かつJIS K-6717に準拠せる光線透過率が60%以上なるグラフト共重合樹脂の10~40重量%とを、必須の成分として、総量が100重量%となるように含んで成り、しかも上記特定の比率になる(A)樹脂成分と(B)樹脂成分との混合物の屈折率(n_d^{20})が、上記(C)樹脂成分の屈折率(n_d^{20})の±0.002なる範囲内にあることを特徴とする、とりわけ耐衝撃性のすぐれた透明な耐熱性熱可塑性樹脂組成物。

2. 前記したゴム状重合体が、ブタジエンの単独重合体であることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

3. 前記したゴム状重合体が、ブタジエンとステレンとの共重合体であることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は新規にして有用なる熱可塑性樹脂組成物に關し、さらに詳細には、特定のステレン系共重合樹脂にメチルメタクリレート系樹脂および特定のグラフト共重合樹脂を含めて成る、主として成形加工用に適用しうる、熱変形温度が高く、しかも衝撃強度、透明性ならびに成形品外観などにすぐれた性能を有する樹脂組成物に関する。

〔従来の技術および発明が解決しようとする問題点〕

従来より、透明性のすぐれた樹脂としては、ポリスチレン樹脂、ステレン-アクリロニトリル共重合樹脂(A-S樹脂)またはメチルメタクリレート系樹脂などが知られており、これらの樹脂は透明性のほかに、寸法安定性、電気的特性ならびに着色性などにもすぐれており、したがって多岐の分野で利用されているけれども、その反面では、熱変形温度や衝撃強度の面で必ずしも満足すべきものではない處から、こうした性能が要求される医療用器具、弱電用部品または自動車用部品など

の熱変形温度および衝撃強度を向上させるべく、ポリカーボネート樹脂の如きエンジニアリング・プラスチックスを機械的に混合せしめた場合には、熱変形温度および衝撃強度こそ向上するものの、屈折率の相違によって透明性が著しく低下し、その結果は、特開昭49-353号公報にも開示されているような、いわゆる真珠光沢を呈するようになり、その使用が著しく制限されることにもなるので好ましくない。

〔問題点を解決するための手段〕

しかるに、本発明者らは上述した如き従来技術における種々の欠点の存在に鑑みて、つまりポリスチレン樹脂の欠点である熱変形温度および衝撃強度などを向上せしめ、加えてA-S樹脂やメチルメタクリレート系樹脂の欠点である熱変形温度および衝撃強度などを向上せしめることによって生ずる透明性の著しい低下などのそれぞれの問題点の存在に鑑みて、こうした問題点の解決を図ることを目的として鋭意検討を進めた結果、特定のステレン系共重合樹脂にメチルメタクリレート系樹

の分野への利用が制限されているというのが実状である。

そこで、ポリスチレン樹脂の欠点である熱変形温度を向上させるべく、従来より、ステレンとメタクリル酸とを共重合せしめるという手段も講じられてはいるが、かくして得られるステレン・メタクリル酸共重合樹脂なる一種のステレン系共重合樹脂を用いる場合には、問題の熱変形温度こそ格段に向上するものの、衝撃強度に劣る処から、どうしても用途が制限されることとは否めない。

ところで、かかるステレン系共重合樹脂の衝撃強度を向上させる方法として、一般には、ステレン-ブタジエン-プロック共重合樹脂の如き熱可塑性エラストマーを機械的に混合せしめるという方法が知られるが、かくしてステレン系共重合樹脂にステレン-ブタジエン-プロック共重合樹脂を混合せしめた場合には、当の衝撃強度は向上するものの、透明性が著しく低下するという欠点の現われることは否めない。

他方、A-S樹脂やメチルメタクリレート系樹脂

脂を配合せしめたときは、透明性を犠牲にすることなく熱変形温度の高い組成物が得られるし、しかも両者樹脂を配合せしめて成る組成物は均質であって、該組成物の屈折率と両者樹脂の配合重量比率との間に直線関係が成立するという驚くべき特性をも見出した。

ところが、かかる特定のステレン系共重合樹脂とメチルメタクリレート系樹脂とから成る組成物にあっても、衝撃強度が不十分である処から、特定のステレン系共重合樹脂とメチルメタクリレート系樹脂と、さらに特定のグラフト共重合樹脂とを配合せしめ、かつ上記した特定のステレン系共重合樹脂とメチルメタクリレート系樹脂との混合物の屈折率(n_D^{20} ;以下同様)が、上記した特定のグラフト共重合樹脂の屈折率の一定範囲内にあるような樹脂組成物を用いれば、透明性を著しく犠牲にすることなく、熱変形温度、衝撃強度ならびに成形品外観などにすぐれるということを、本発明者らはその時点での既に見出している(特願昭60-217506号)。

ところで、こうした三成分系の樹脂組成物にあっては、アイソット衝撃強度の如き曲げ衝撃強度にはすぐれるものの、落錐衝撃強度や落球衝撃強度の如き落下物による衝撃強度に劣るために、こうした問題点の解決を図ることを目的として試験検討した処、ステレンとメタクリル酸とメチルメタクリレートとを共重合させて得られる特定のステレン系共重合樹脂と、メチルメタクリレート系樹脂と、さらに特定のグラフト共重合樹脂とを、これらステレン系共重合樹脂とメチルメタクリレート系樹脂との前二者成分から成る混合物の屈折率が、他方、1.515～1.545なる範囲内の屈折率と、60%以上なるJIS K-6717に準拠せる光線透過率という二つの条件に適う特定のグラフト共重合樹脂の屈折率の±0.002という範囲内にあるように配合せしめて成る樹脂組成物を用いれば、透明性、衝撃強度ならびに成形品外観などにすぐれ、しかも衝撃強度が一段と向上するといふことを見出し、したがって医療用、弱電用または自動車用などの前述した如き特定の分野への

1.545で、かつ光線透過率が60%以上なるグラフト共重合樹脂(C)の10～40重量%とを、これらの(A)、(B)および(C)なる必須三成分の総量が100重量%となるように含んで成り、しかも特定の比率になる(A)樹脂成分と(B)樹脂成分との混合物の屈折率が、(C)樹脂成分の屈折率の±0.002なる範囲内にあるようか熱可塑性樹脂組成物を提供しようとするものである。

このように、本発明の樹脂組成物は前記したそれぞれステレン系共重合樹脂(A)、メチルメタクリレート系樹脂(B)およびグラフト共重合樹脂(C)なる必須三成分を含んで成ることを第一の条件とするものであつて、(A)樹脂成分と(B)樹脂成分との、(A)樹脂成分と(C)樹脂成分との、あるいは(B)樹脂成分と(C)樹脂成分との二成分系では決して所期の目的は達成され得ないものである。

すなわち、まず(A)と(B)との二成分系では衝撃強度が不十分であるし、次いで(A)と(C)との二成分系では透明性が著しく低下するし、さらに(B)と(C)との二成分系では熱変形温度が著しく低下する処か

利用も困難なものであると見出すに及んで、本発明を完成させるに到った。

すなわち、本発明は必須の成分として、メタクリル酸の20～40重量%とステレンの75～45重量%とメチルメタクリレートの5～25重量%とを総量が100重量%となるように共重合させて得られる、屈折率が1.548以上で、かつJIS K-6717に準拠せる光線透過率(以下同様)が80%以上であるステレン系共重合樹脂(A)の85～10重量%と、光線透過率が80%以上であるメチルメタクリレート系樹脂(B)の5～80重量%と、ゴム状重合体の20～80重量%の存在下に、メチルメタクリレートの10～90重量%とステレンの90～10重量%とからなる混合物の80～20重量%とを共重合させるか、あるいはゴム状重合体の20～80重量%の存在下に、メチルメタクリレートの5～40重量%とステレンの90～10重量%とアクリロニトリルの5～50重量%とからなる混合物の80～20重量%とを共重合させて得られる、屈折率が1.515～

ら、いずれも好ましくない。

つまり、本発明の熱可塑性樹脂組成物を用いれば、透明性を著しく犠牲にすることなく、熱変形温度、衝撃強度ならびに成形品外観などにすぐれた諸特性が発現されることになる。

ここにおいて、前記したステレン系共重合樹脂(A)とはメタクリル酸の20～40重量%とステレンの75～45重量%とメチルメタクリレートの5～25重量%とを、(勿論、これら各単体量の総量は100重量%であるものとする。)連鎖移動剤およびラジカル発生剤の存在下に塊状重合、溶液重合、乳化重合または懸滴重合などの公知慣用の重合方法により共重合させて得られる、屈折率が1.548以上で、かつ光線透過率が80%以上なるものを指称する。

当該ステレン系共重合樹脂(A)の調製法の一例を示せば、メタクリル酸の20～40重量%、好ましくは25～35重量%と、ステレンの75～45重量%、好ましくは70～50重量%と、メチルメタクリレートの5～25重量%、好ましく

は10～20重量%とからなる混合物(勿論、これら各単量体の総量は100重量%である。)と、公知慣用の連鎖移動剤およびラジカル発生剤とを用い、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸カリウム、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロースまたはカルボキシメチルセルロースの如き懸濁安定剤、さらには塩化ナトリウム、磷酸ナトリウムまたはアルキルスルホン酸ナトリウムの如き懸濁助剤などを溶解させた水中で、50～150℃、好ましくは80～140℃なる温度で懸濁重合せしめるという方法が挙げられるが、かかる重合反応の完了後には脱水、洗净、次いで乾燥を行なってから供することができるし、さらに必要に応じて、酸化防止剤、可塑剤または滑剤などをも添加し、しかるのち押出機などにより造粒せしめた形で供することもできる。

当該共重合樹脂(A)にあっては、必須の成分として、メタクリル酸の20～40重量%とステレンの75～45重量%とメチルメタクリレートの5

クリル酸エステル類；エチルメタクリレート、 α -ブチルメタクリレートもしくはシクロヘキシルメタクリレートの如き、このメチルメタクリレートを除く各種のメタクリル酸エステル類；またはアクリル酸、メタクリル酸、ステレンまたはアクリロニトリルなどの軸メチルメタクリレートと共重合可能な種々の単量体との共重合体などがあるが、そのうちでも光線透過率が80%以上のものが好適であり、好ましくはメチルメタクリレートの単独重合体の使用が適当である。

そして、当該メチルメタクリレート系樹脂(B)の調製法の一例を示せば、メチルメタクリレートの単独を、あるいはこのメチルメタクリレートと1種または2種以上の上掲した如き各種単量体とを、連鎖移動剤およびラジカル発生剤の存在下に、塊状重合、溶液重合または懸濁重合せしめるという方法が挙げられるが、この種の成形用に使用される一般市販品をそのまま適用することができるるのは勿論である。

さらに、前記したグラフト共重合樹脂(C)とは、

~25重量%とを共重合せしめて得られるものを指称するが、このメタクリル酸が20重量%未満の場合には、その結果として、かかる(A)樹脂成分と前記の(B)および(C)なる兩樹脂成分とを配合せしめて得られる組成物は熱変形温度が低下するためにはましくなく、他方、ステレンが45重量%未満の場合には、かかる(A)樹脂成分それ自体が射出成形のさいに成形品表面にシルバーストリークスやフラッシュなどが発生して著しく成形品の外観を損ねるために好ましくなく、その結果として、(A)と(B)とを、(A)と(C)とを、あるいは(A)と(B)と(C)とを配合せしめた場合には、いずれもシルバーストリークスやフラッシュなどが発生するために好ましくない。

次に、前記したメチルメタクリレート系樹脂(B)として代表的なものには、メチルメタクリレートの単独重合体をはじめ、80重量%以上100重量%未満のメチルメタクリレートと20重量%未満の、メチルアクリレート、エチルアクリレートもしくは α -ブチルアクリレートの如き各種のア

ゴム状重合体の20～80重量%の存在下に、メチルメタクリレートの10～90重量%とステレンの90～10重量%とからなる混合物の80～20重量%を共重合せしめるか、あるいはゴム状重合体の20～80重量%の存在下に、メチルメタクリレートの5～49重量%とステレンの90～1重量%とアクリロニトリルの5～50重量%とからなる混合物の80～20重量%を共重合せしめて得られる、屈折率が1.515～1.545なる範囲内にあり、かつ光線透過率が60%以上であるようなものを指称する。

このようにして得られるグラフト共重合樹脂(C)の一般的なグラフト率、つまり枝部分重量/幹部分重量比としては0.2～1.2なる範囲内が適当である。

ここで言うゴム状重合体としてはポリブタジエンゴムまたはステレン-ブタジエン共重合ゴムなどの如き、ブタジエンの単独重合体あるいはこのブタジエンと共重合可能なビニル単量体との共重合体などが用いられる。

まず、当該グラフト共重合樹脂(C)にあっては、その光線透過率が60%以上であるべきことが条件の一つとなっているが、この光線透過率が60%未満なるものを使用する場合には、その結果として、前記したそれぞれ(A)および(B)樹脂成分と、こうした(C)樹脂成分とから得られる樹脂組成物が透明性に著しく劣る処となるから好ましくない。

次いで、当該(C)樹脂成分にあっては、屈折率が1.515～1.545なる範囲内にあるべきことが条件の一つとなっているが、こうした範囲内に当該(C)樹脂成分の屈折率を設定することは、本発明組成物における他の必須成分たる(A)樹脂成分と(B)樹脂成分との混合物の屈折率を当該(C)樹脂成分の屈折率の一定範囲内、つまり当該(C)成分の屈折率の±0.002なる範囲内に入るようにするために是非とも必要な点である。

なお、当該グラフト共重合樹脂(C)の調製に当っては、乳化重合、乳化・懸濁重合、溶液重合または塊状重合などの公知慣用の重合方法がそのまま適用できるが、この種の塩化ビニル樹脂配合用と

となるために好ましくない。

さらに、ステレン系共重合樹脂(A)とメチルメタクリレート系樹脂(B)との配合物の屈折率が、グラフト共重合樹脂(C)の屈折率の±0.002という範囲を超えるものを用いる場合には、透明性が著しく劣化することとなるために好ましくない。

以上に掲げられた如き三必須成分を用いて目的とする熱可塑性樹脂組成物を調製するには、公知慣用のプレンド方法、すなわち、たとえばロール、パンパリーミキサーまたは押出機を用いた加熱溶融によるプレンド方法をそのまま適用すればよい。

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、さらに必要に応じて熱安定化剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、着色剤、滑剤または帯電防止剤などの公知慣用の各種添加剤成分を、前記した(A)と(B)と(C)との三必須成分のプレンド工程において適宜、配合せしめることができるのは勿論である。

[発明の用途]

かくして得られる本発明に係る耐衝撃性のすぐれた透明な耐熱性熱可塑性樹脂組成物は、熱変形

して使用されている一般市販品をそのまま適用することができるは勿論である。

而して、本発明の熱可塑性樹脂組成物は必須の成分として、ステレン系共重合樹脂(A)の8.5～10重量%と、メチルメタクリレート系樹脂(B)の5～8.0重量%と、グラフト共重合樹脂(C)の1.0～4.0重量%とを、これら三必須成分の総量が10.0重量%となるように含んで成り、かつこれら三必須成分のうちの前二者成分、つまりステレン系共重合樹脂(A)とメチルメタクリレート系樹脂(B)との配合物の屈折率が、残る一成分、つまり屈折率が1.515～1.545なる範囲内であると共に光線透過率が60%以上であるという特定の条件をもったグラフト共重合樹脂(C)の屈折率を基準として±0.002という範囲内に入ることを必須の条件とするものであるが、とりわけ、当該グラフト共重合樹脂(C)にあっては、その配合量が1.0重量%未満である場合には、衝撃強度が低下することとなるために好ましくなく、逆に4.0重量%を超える場合には熱変形温度が著しく低下するこ

となるために好ましくない。

さらに、ステレン系共重合樹脂(A)とメチルメタクリレート系樹脂(B)との配合物の屈折率が、グラフト共重合樹脂(C)の屈折率の±0.002という範囲を超えるものを用いる場合には、透明性が著しく劣化することとなるために好ましくない。

以上に掲げられた如き三必須成分を用いて目的とする熱可塑性樹脂組成物を調製するには、公知慣用のプレンド方法、すなわち、たとえばロール、パンパリーミキサーまたは押出機を用いた加熱溶融によるプレンド方法をそのまま適用すればよい。

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、さらに必要に応じて熱安定化剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、着色剤、滑剤または帯電防止剤などの公知慣用の各種添加剤成分を、前記した(A)と(B)と(C)との三必須成分のプレンド工程において適宜、配合せしめることができるのは勿論である。

[実施例]

次に、本発明を参考例、実施例および比較例により一層具体的に説明するが、以下において部および%は特に断りのない限り、すべて重量基準であるものとする。

なお、各実施例および比較例で得られるそれぞれの成形品の物性を評価するに当っては、次の如

き要領によって行なった。

① 熱変形温度

ASTM D-648 (264 psi) に準拠した。

② 衝撃強度 A 法

ASTM D-256 アイソット衝撃強度試験法 (1/4 インチノッチ付き) に準拠した。

③ 衝撃強度 B 法

JIS K-5400 に準拠せる衝撃変形試験器を用い、縦 50 mm 横 50 mm で厚さが 3 mm なる板状の試験片を半径 1/4 インチの擊ち型と受け台との間に挟み、質量が 0.5 kg の「おもり」を任意の高さから擊ち型の上に落として試験片の 50 % 破壊高さを求める、そのさいの 50 % 破壊高さと質量との積で以て表わした。

④ 光線透過率

JIS K-6717 に準拠した。

⑤ 成形品外観

シリンドー温度が 270 °C なるインライнстリューモ型射出成形機にて、金型温度を 60 °C として、縦 50 mm 横 50 mm 厚さが 3 mm なる板状の

ル酸を 6 時間かけて等速で添加し、添加終了後も同温度に 3 時間保持し、しかるのち 120 °C に昇温して、この温度にさらに 3 時間保持して重合を完結せしめた。

次いで、かくして得られた粒状の共重合樹脂を洗净し、脱水し、乾燥せしめて、屈折率が 1.556 で、かつ光線透過率が 88 % なる目的樹脂を得た。以下、これを樹脂 (A-1) と略記する。

参考例 2 (同上)

ステレンの使用量を 500 g に、かつメチルメタクリレートの使用量を 200 g にそれぞれ変更した以外は、参考例 1 と同様にして重合せしめた処、屈折率が 1.553 で、かつ光線透過率が 88 % なる目的樹脂が得られた。以下、これを樹脂 (A-2) と略記する。

参考例 3 (同上)

ステレンの使用量を 650 g に、メタクリル酸の初期仕込量を 125 g に、メタクリル酸の等速添加量を 125 g / C、かつメチルメタクリレートの使用量を 100 g に変更した以外は、参考例 1

成形品を射出成形せしめることにより、得られる成形品の外観を目視により、シルバーストリークス (銀条痕) やフラッシュなどの発生の有無を観察し、シルバーストリーカスやフラッシュの発生が認められたものを「X」印で、それらのいずれもが全く認められなかつたものを「O」印で表示した。

参考例 1 [ステレン系共重合樹脂(A)の調製法]

ターピン型搅拌翼を備えた 5 l のステンレス製反応器に、2000 g の蒸留水を仕込んで、そこへ懸濁安定剤としてのそれぞれ 10 g のカルボキシメチルセルロースと 0.05 g のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムとを溶解させ、さらにそこへ 550 g のステレン、150 g のメタクリル酸、150 g のメチルメタクリレート、2 g のペルオキシヘキサヒドロフェタル酸 -ジ-tert-ブチル、1 g の過安息香酸 -tert-ブチルおよび 8 g のα-メチルステレン・ダイマーを順次添加していく、次いで 400 rpm で搅拌しながら昇温して 90 °C に達した時点から 150 g のメタクリ

ル酸を 6 時間かけて等速で添加し、添加終了後も同温度に 3 時間保持し、しかるのち 120 °C に昇温して、この温度にさらに 3 時間保持して重合を完結せしめた。

参考例 4 [グラフト共重合樹脂(B)の調製法]

窒素置換した 5 l の搅拌装置付き反応器に、1900 g の蒸留水を仕込み、さらに乳化剤としての 20 % ロジン酸ナトリウム水溶液の 50 g をも仕込んで溶解させ、そこへさらに固形分が 57.4 % なるポリブタジエンゴム・ラテックスの 1.045 g を仕込んだ。

次いで、84 g のメチルメタクリレートと 36 g のステレンとを、0.5 g の tert-ドデシルメルカプタンおよび 4 g のトリス(ノニルフェニル)ホスファイトと共に仕込み、窒素ガスを吹き込みながら昇温を開始して 65 °C に達した時点で、2 g の過硫酸カリウムを含んだ蒸留水の 100 g を添加してから引き続き昇温して 70 °C に達した時点から、196 g のメチルメタクリレートおよび 84 g のステレンを 2.5 時間に亘って等速で添加し、添加終了後も同温度に 1.5 時間保持してから

80°Cに昇温し、同温度にさらに1時間保持して乳化重合せしめた。

しかるのち、硫酸マグネシウムで媒固せしめ、洗浄し、脱水し、乾燥せしめて粉状の目的樹脂を得た。以下、これを樹脂(C-1)と略記するが、このものの屈折率は1.523であり、かつ光線透過率は75%であった。

参考例5(同上)

ポリブタジエンゴム・ラテックスの代わりに、固形分が41%でステレン分が25%なるステレン-ブタジエン共重合ゴム・ラテックスの1,463gを使用するように変更し、かつ初期仕込单量体の組成を、54gのメチルメタクリレートと54gのステレンと12gのアクリロニトリルをとし、他方、等速添加单量体の組成を、126gのステレンと12gのメチルメタクリレートと28gのアクリロニトリルをしてそれぞれ変更した以外は、参考例4と同様にして乳化重合せしめた処、屈折率が1.537で、かつ光線透過率が75%なる粉状の目的樹脂が得られた。以下、これを樹脂

なる関係が成り立つ。

参考例7

参考例2で得られた樹脂(A-2)と樹脂(B-1)とを種々の組成比で配合し、参考例6と同様にして混練押出をし、次いで屈折率を測定した処、次式に示される如く、それぞれの配合物の屈折率と、これら樹脂(A-2)と樹脂(B-1)なる両樹脂の配合重量比率との間にも、同様に、直線関係が成り立つことが確認された。

すなわち、

樹脂(B-1)の重量(g)

樹脂(A-2)の重量(g)+樹脂(B-1)の重量(g)
を x_2 とし、これらの両樹脂からなる配合物の屈折率を n_2 とするとき、

$$n_2 = -0.060x_2 + 1.553 \quad [II]$$

なる関係が成立する。

参考例8

参考例3で得られた樹脂(A-3)と樹脂(B-1)とを種々の組成比で配合するようにした以外は、参考例6と同様に行なった処、次式に示さ

(C-2)と略記する。

参考例6

参考例1で得られた樹脂(A-1)と、光線透過率が92%なる「スマベックス-B MH」(住友化学工業(株)製のメチルメタクリレート系樹脂; 以下、これを樹脂(B-2)と略記する。)とを種々の組成比で配合し、シリンダー温度を240°Cとした口徑が50mmなる押出機で混練押出をし、次いでかくして得られたそれぞれの配合物の屈折率をアッベ(Abbe)屈折計(以下同様)で測定した処、次式に示される如く、各配合物の屈折率とこれら樹脂(A-1)および樹脂(B-1)なる両樹脂の配合重量比率との間には直線関係が成立することが確認された。

すなわち、

樹脂(B-1)の重量(g)

樹脂(A-1)の重量(g)+樹脂(B-1)の重量(g)
を x_1 とし、これらの両樹脂からなる配合物の屈折率を n_1 とするとき、

$$n_1 = -0.063x_1 + 1.556 \quad [I]$$

れる如く、それぞれの配合物の屈折率と、これら両樹脂の配合重量比率との間にも、同様に、直線関係が成立することが確認された。

すなわち、

樹脂(B-1)の重量(g)

樹脂(A-3)の重量(g)+樹脂(B-1)の重量(g)
を x_3 とし、これらの両樹脂からなる配合物の屈折率を n_3 とするとき、

$$n_3 = -0.072x_3 + 1.565 \quad [III]$$

なる関係が成り立つ。

実施例1

参考例4で得られた樹脂(C-1)の屈折率の±0.002なる範囲内、つまり1.521~1.525なる範囲内に入るよう、第1表に示される如き組成比で、樹脂(A-1)と樹脂(B-1)とを配合し、さらにこの樹脂(C-1)をも配合して、シリンダー温度を240°Cとした口徑が50mmなる押出機で混練押出をしてペレットを得た。

次いで、このペレットを105°Cで3時間乾燥せしめてから、インラインスクリュー型射出成形

機により成形せしめて各種物性試験に応じたそれ
ぞの試験片を得た。

かくして得られた試験片について物性の評価を
行なった処を、同表にまとめて示す。

実施例2～4

参考例1で得られた樹脂(A-1)および樹脂
(B-1)と、参考例5で得られた樹脂(C-2)、
または屈折率が1.521で、かつ光線透過率が
60%以上である「カネエースB-56」〔鐘淵
化学工業(株)製のグラフト共重合樹脂；以下、こ
れを樹脂(C-3)と略記する。〕、あるいは屈
折率が1.539で、かつ光線透過率が60%以上
である「カネエースB-22」〔同上社製のグラ
フト共重合樹脂；以下、これを樹脂(C-4)と
略記する。〕なるそれぞれ1種の樹脂(C)とを、そ
れぞれ、樹脂(C-2)、(C-3)または(C-
4)の屈折率を基準として±0.002なる範囲内
に入るよう、第1表に示される如き組成比で樹
脂(A-1)と樹脂(B-1)とを配合し、さら
に樹脂(C-2)、(C-3)または(C-4)

樹脂(A-3)と樹脂(B-1)とを配合し、さ
らにこの樹脂(C-3)をも配合して、以後は実
施例1と同様にして混練押出をし、乾燥して各試
験片を作製し、次いで物性の評価を行なった処、
同表に示されるような結果が得られた。

比較例1

参考例1と同様の反応器に、2.000gの蒸留
水を仕込んで、そこへ懸濁安定剤としての、それ
ぞれ10gのカルボキシメチルセルロースと0.05
gのドデシルベンゼンセンスルホン酸ナトリウムとを
溶解させ、さらにそこへ700gのステレン、
150gのメタクリル酸、2gのペルオキシヘキ
サヒドロテレフタル酸-ジ-tert-ブチル、1g
の過安息香酸-tert-ブチルおよび8gのα-メ
チルステレン・ダイマーを順次仕込んでいき、以
後は参考例1と同様にして屈折率が1.569で、
かつ光線透過率が86%なる対照用のステレン系
共重合樹脂を得た。以下、これを樹脂(A'-1)
と略記する。

以後は、樹脂(C-3)の屈折率を基準として

をも配合して、以後は実施例1と同様にして混練
押出をし、乾燥して各試験片を作製し、次いで物
性の評価を行なった処、同表に示されるような結
果が得られた。

実施例5および6

参考例2で得られた樹脂(A-2)および樹脂
(B-1)と、樹脂(C-3)または樹脂(C-
4)とを、それぞれ樹脂(C-3)または(C-
4)の屈折率を基準として±0.002なる範囲内
に入るよう、第1表に示される如き組成比で、
樹脂(A-2)と樹脂(B-1)とを配合し、さ
らに樹脂(C-3)または(C-4)をも配合して、
以後は実施例1と同様にして混練押出をし、
乾燥して各試験片を作製し、次いで物性の評価を
行なった処、同表に示されるような結果が得られ
た。

実施例7

グラフト共重合樹脂(C-3)の屈折率±0.002
なる範囲内、つまり1.519～1.523なる範囲
内に入るよう、第1表に示される如き組成比で

±0.002なる範囲内に入るよう、第1表に示
される如き組成比で樹脂(A'-1)と樹脂(B-
1)とを配合し、さらに樹脂(C-3)をも配合
して実施例1と同様にして混練押出をし、乾燥
して対照用の試験片を作製し、次いで物性の評価を
行なった処、同表に示されるような結果が得られ
た。

比較例2

使用する初期仕込単量体の組成を、350gの
ステレンと150gのメタクリル酸と350gの
メチルメタクリレートとに変更し、かつα-メチ
ルステレン・ダイマーの使用量を6gに変更した
以外は、参考例1と同様にして屈折率が1.535
なる対照用のステレン系共重合樹脂を得た。以下、
これを樹脂(A'-2)と略記する。

以後は、樹脂(A'-1)の代わりにこの樹脂
(A'-2)を用いるように変更した以外、比較例
1と同様にして混練押出をし、乾燥して対照用の
試験片を作製し、次いで物性の評価を行なった処、
第1表に示されるような結果が得られた。

比較例 3

使用する初期仕込単量体の組成を、210gのステレンと150gのメタクリル酸と490gのメチルメタクリレートとに変更し、かつα-メチルステレン・ダイマーの使用量を6gに変更した以外は、参考例1と同様にして屈折率が1.521なる対照用のステレン系共重合樹脂を得た。以下、これを樹脂(A'-3)と略記する。

以後は、樹脂(A'-1)の代わりに樹脂(A'-3)を用いるように変更した以外、比較例1と同様にして混練押出をし、乾燥して試験片を作製し、次いで物性の評価を行なった処、第1表に示されるような結果が得られた。

比較例4～6

(A)、(B)または(C)なる三樹脂成分のうちのいずれか一つを欠如するようにして、それぞれ第1表に示されるような組成比で、樹脂(A-1)と樹脂(B-1)とを配合し〔比較例4〕、または樹脂(A-1)と樹脂(C-3)とを配合し〔比較例5〕、あるいは樹脂(B-1)と樹脂(C-3)

た処を、第1表にまとめて示す。

比較例9

参考例1で得られた樹脂(A-1)と「アサフレックス810」〔旭化成工業(株)製のステレン-ブタジエン-プロック共重合樹脂〕との混合重量部比が50:50なる配合物を、シリンダー温度を240℃とした口径が50mmなる押出機で混練押出をしてペレット化せしめ、105℃で3時間乾燥せしめ、次いでシリンダー温度が240℃に設定されたインラインスクリュー型射出成形機により成形せしめて対照用の試験片を作製し、かかるのち物性の評価を行なった処、第1表に示されるような結果が得られた。

比較例10

樹脂(B-1)と「ノバフレックス7025A」〔三菱化成工業(株)のポリカーボネート樹脂〕とを混合重量部比が50:50となるように配合し、シリンダー温度が270℃となるように設定された押出機でペレット化せしめ、次いで110℃で4時間乾燥せしめて得られたペレットをインライ

とを配合し〔比較例6〕、次いで実施例1と同様にして混練押出をし、乾燥して各試験片を作製し、かかるのち物性の評価を行なった処を、第1表にまとめて示す。

比較例7

(B)および(C)なる兩樹脂成分の使用を欠如して單に(A)樹脂成分のみの場合の例として、参考例1で得られた樹脂(A-1)をシリンダー温度を240℃とした口径が50mmなる押出機で混練押出をしてペレット化せしめ、次いで105℃で3時間乾燥せしめて得られたペレットをインラインスクリュー型射出成形機により成形せしめて対照用の試験片を作製し、かかるのち物性の評価を行なった処、第1表に示されるような結果が得られた。

比較例8

(A)および(C)なる兩樹脂成分の使用を一切欠如して單に(B)樹脂成分のみの場合の例として、樹脂(A-1)の代わりに樹脂(B-1)を用いるように変更した以外は、比較例7と同様にして対照用の試験片を作製し、次いで物性の評価を行なっ

ンスクリュー型射出成形機により成形せしめて対照用の試験片を作製し、かかるのち物性の評価を行なった処、第1表に示されるような結果が得られた。

比較例11

樹脂(B-1)の代わりに「タイリル783」〔旭化成工業(株)製のステレン-アクリロニトリル共重合樹脂〕を用いるように変更した以外は、比較例10と同様にして対照用の試験片を作製し、次いで物性の評価を行なった処、第1表に示されるような結果が得られた。

比較例12

「タイリル783」を90℃で3時間乾燥せしめ、次いでインラインスクリュー型射出成形機により、250℃なるシリンダー温度で成形せしめて対照用の試験片を作製し、次いで物性の評価を行なった処、第1表に示されるような結果が得られた。

比較例13

「ディックステレンXC-510」〔大日本イン

キ化成工業(株)製のポリスチレン]それ自体をインラインスクリュー型射出成形機により、シリンダー温度を220℃に設定して成形せしめて対照用の試験片を作製し、次いで物性の評価を行なった処、第1表に示されるような結果が得られた。

〔発明の効果〕

第1表の結果からも明らかのように、本発明に係る耐衝撃性のすぐれた透明な耐熱性熱可塑性樹脂組成物は、ポリスチレン樹脂、メチルメタクリレート系樹脂ならびにステレン-アクリロニトリル共重合樹脂に比して格段に高い熱変形温度および衝撃強度を有していることが知れる。

加えて、本発明の熱可塑性樹脂組成物は従来型プレンド品に比して格段にすぐれた透明性および衝撃強度を有していることはもとより、ポリスチレン樹脂、メチルメタクリレート系樹脂ならびにステレン-アクリロニトリル共重合樹脂などと同様に、光線透過率が80%以上という高度の透明性をも有していることが知れる。

以上のように、本発明の熱可塑性樹脂組成物は

熱変形温度、衝撃強度ならびに透明性をはじめ、さらには成形品外観などの諸性能にもすぐれるために、用途も広範囲に及び、したがって前掲した如き各種の成形加工品の調製に利用できるものである。

| 第1表 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------|------------------|------------------------------|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--|
| 配合組成比 (部) | 実施例 | | | | | | | 比較例 | | | | | | | | | | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | | |
| | ステレン系共重合樹脂(A) | A-1 | 38 | 49 | 35 | 51 | | | | | 70 | 80 | | 100 | | 50 | | | | | | |
| | | A-2 | | | | 37 | 54 | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | A-3 | | | | | | 31 | | | | | | | | | | | | | | |
| | メチルメタクリレート系樹脂(B) | B-1 | 42 | 21 | 45 | 19 | 43 | 16 | 49 | 50 | 27 | | 30 | 80 | | 100 | | 50 | | | | |
| | | C-1 | 20 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | グラフト共重合樹脂(C) | C-2 | 30 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | C-3 | | 20 | | 20 | | 20 | 20 | 20 | 20 | | 20 | 20 | | | | | | | | |
| | | C-4 | | | 30 | | 30 | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | A'-1 | | | | | | 30 | | | | | | | | | | | | | | |
| | ステレン系共重合樹脂(A') | A'-2 | | | | | | | 53 | | | | | | | | | | | | | |
| | | A'-3 | | | | | | | | 80 | | | | | | | | | | | | |
| | | 「アサフレックス810」 | | | | | | | | | | 50 | | | | | | | | | | |
| | 諸物性 | 「ノバレックス7025A」 | | | | | | | | | | 50 | 50 | | | | | | | | | |
| | | 「タイリル783」 | | | | | | | | | | | 50 | 100 | | | | | | | | |
| | | 「ティックステレンXC-510」 | | | | | | | | | | | | | | | | | 100 | | | |
| | | 熱変形温度(℃) | 99 | 100 | 98 | 100 | 97 | 98 | 94 | 98 | 97 | 100 | 112 | 115 | 85 | 122 | 88 | 82 | 110 | 113 | 90 | |
| | | 衝撃強度 A法(kg/cm ²) | 81 | 5.0 | 8.0 | 4.9 | 8.2 | 5.0 | 7.5 | 8.0 | 8.2 | 8.3 | 1.5 | 4.0 | 8.6 | 1.5 | 1.6 | 6.0 | 3.5 | 3.5 | 1.6 | |
| | | 衝撃強度 B法(kg/cm) | 43 | 25 | 43 | 25 | 44 | 27 | 43 | 20 | 45 | 45 | <5 | 10 | 45 | <5 | <5 | 15 | <5 | <5 | <5 | |
| | | 光線透過率(%) | 86 | 88 | 86 | 87 | 86 | 87 | 85 | 84 | 73 | 74 | 88 | <50 | <50 | 88 | 93 | <50 | <50 | <50 | 88 | |
| | | 成形品外観 | | | ○ | | | | ○ | × | × | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | | |